



Artículo / Article

Compósitos biodegradables elaborados a partir de almidón termoplástico y partículas de madera de fresno

Biodegradable composites made from thermoplastic starch and ash wood particles

Arturo Javier Barrios Guzmán¹, Salvador García Enríquez², Ricardo Manríquez-González²,
José de Jesús Rivera Prado² y María Guadalupe Lomelí Ramírez²

Resumen

Se han incrementado los estudios para desarrollar productos biodegradables elaborados a partir de polímeros naturales, entre ellos el almidón, porque es un material muy prometedor para este propósito. El presente trabajo consistió en elaborar y describir biocompósitos de almidón de maíz reforzado con partículas de madera de fresno, por el método de termo-compresión. Los biocompósitos se elaboraron con tamaños de partícula de 425 μm , 600 μm y 1.4 mm, así como en diferentes proporciones (5, 10 y 20 %) y una matriz termoplástica (0 % partículas) fue utilizada como referencia. Los resultados obtenidos demostraron que es posible elaborar almidón termoplástico por el método de termo-compresión. Las partículas de madera de fresno incorporadas a la matriz termoplástica contribuyeron a mejorar la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad, con una buena interfase (matriz-partícula) observado en imágenes SEM. El tratamiento térmico (*annealing*) aplicado a las probetas tuvo un gran efecto en los resultados de resistencia a tracción. Los compósitos con 10 % y 20 % de partículas de madera y tamaño de partícula 600 μm presentaron los mayores valores de resistencia mecánica. Los biocompósitos son inflamables pero tienden a auto-extinguirse. Durante el proceso de plastificación ocurre una ligera degradación térmica que origina la aparición de grupos carbonilos. La incorporación de partículas de madera a la matriz termoplástica disminuyó la absorción de humedad.

Palabras clave: Biocompósito, ensayo a la flama, puente de hidrógeno, tratamiento térmico, tratamiento húmedo, termo-compresión.

Abstract

The number of studies to develop biodegradable products from natural polymers has increased, among which starch is outstanding because it is a promising material for this purpose. The present work describes the production and characterization of biocomposites of corn starch reinforced with wood particles of ash-tree, for the method of thermo-compression. The biocomposites was prepared with particle sizes, 425 μm , 600 μm and 1.4 mm, as well as, in different ratios (5, 10 and 20 %) and a thermoplastic matrix (0 % particles) was used as reference. The obtained results demonstrated that it is possible to elaborate thermoplastic starch by the thermo-compression method. The ash wood particles incorporated into the thermoplastic matrix contributed to improve the tensile strength and elongation modulus, showing a good interface (matrix-particle) observed in the SEM images. The thermal treatment (*annealing*) applied to the specimens had a great effect in the results of tensile strength. The composites with 10 and 20 % wood particles and of 600 μm particle size presented the major values of mechanical resistance. The biocomposites are flammable but tend to auto-extinguish. During the process of plastification occurs a slight thermal degradation which causes the formation of carbonyl groups. Incorporating wood particles to the thermoplastic matrix decreased moisture absorption.

Key words: Biocomposite, flame test, hydrogen bonding, heat treatment, wet treatment, thermo-compression.

Fecha de recepción/ date of receipt: 11 de noviembre de 2014; Fecha de aceptación/date of acceptance: 14 de enero de 2015.

¹ Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara.

² Departamento de Madera Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Correo-e: glomeli@dmcydp.cucei.udg.mx

Introducción

Durante la última década, el volumen del plástico y su eliminación, aunado al largo tiempo necesario para su descomposición, generan problemas ambientales (Vašková *et al.*, 2008). Hoy, más que nunca, existe presión de la sociedad ante la necesidad de reducir la cantidad de plásticos desechados en el medio ambiente. Por ello se han incrementado los estudios para desarrollar productos biodegradables elaborados a partir de polímeros naturales, entre los cuales destaca el almidón, por ser un material muy prometedor para el efecto (Mali *et al.*, 2008).

El almidón está formado por dos unidades estructurales: amilosa y amilopectina. Las posibilidades de transformar el almidón nativo en un material termoplástico son considerablemente interesantes. No es un polímero termoplástico, sin embargo, bajo ciertas condiciones de procesamiento (presencia de plastificante, temperatura y cizallamiento mecánico) puede convertirse en un material con tales propiedades (Mo *et al.*, 2011).

Para convertir el almidón semicristalino en un material amorfo (durante la plastificación), se requiere la sustitución parcial de los puentes de hidrógeno originales entre las macromoléculas de amilosa y amilopectina por los puentes de hidrógeno que se forman con el plastificante. El producto resultante se conoce como almidón desestructurado (AD) o almidón termoplástico (ATP) (Shi *et al.*, 2007); tiene la desventaja de ser muy hidrofílico debido a la existencia de grupos hidroxilo conectados a las unidades glucosídicas que forman este polisacárido, además de ofrecer menor resistencia mecánica en comparación a los polímeros sintéticos, por lo que se ha propuesto que sus propiedades mecánicas pueden incrementarse si se incorporan fibras naturales. Algunos trabajos se han enfocado a investigar las habilidades de refuerzo de residuos como la celulosa de bambú (Liu *et al.*, 2009), las fibras de algodón (Prachayawarakorn *et al.*, 2010), las celulósicas de madera (Duanmu *et al.*, 2010), así como la de coco (Lomelí *et al.*, 2011).

La concentración de fibras generalmente varía de 5 % a 30 % en peso del total del termoplástico. Al incorporar fibras vegetales a la matriz termoplástica de almidón se forma un material compuesto o biocompósito. Debido a que todos los componentes son de origen biológico o natural, se le considera totalmente biodegradable (Fowler *et al.*, 2006). Además, se ha propuesto que las fibras contribuyen a mejorar la estabilidad térmica, a disminuir la absorción de humedad y evitan la recristalización del almidón por la interacción entre la fibra y el almidón termoplástico (Kaewtatip y Thongmee, 2012).

La madera de fresno (*Fraxinus* sp.) es utilizada con mucha frecuencia para hacer muebles, puertas, chapa decorativa y diversos artículos como cabos, remos, partes de vehículos, bates de béisbol y otros artículos deportivos (Kaiser, 2000; Moreno *et al.*, 2005). Sin embargo, los residuos generados de

Introduction

During the last decade, the plastic volume and its elimination, together with the long time that is necessary for its decomposition, generates environmental problems (Vašková *et al.*, 2008). More than ever, today exists the pressure from society facing the need to reduce the amount of plastics thrown to the environment. Therefore, the number of studies to manufacture biodegradable products made from natural polymers has increased, among which starch is particularly important for being a very promising material for such purpose (Mali *et al.*, 2008).

Starch is made up by two structural units: amylose and amylopectin. The possibilities of transforming native starch into a thermoplastic material are considerably interesting. It is not a thermoplastic polymer, but, under particular conditions of processing (presence of a plasticizer, temperature and mechanical shearing) may become a material with such properties (Mo *et al.*, 2011).

To convert semi-crystalline starch into an amorphous material (during plastification), it is necessary to make a partial substitution of the original hydrogen bonds between the amylose and amylopectin macromolecules by the hydrogen bonds that are formed with the plasticizer. The resulting product is known as destructured starch (AD, for its acronym in Spanish) or thermoplastic starch (ATP, for its acronym in Spanish) (Shi *et al.*, 2007); its disadvantage is that it is highly hydrophilic from the existence of hydroxyl groups linked to the glycosidic units that form this polysaccharide, as well as having a lower mechanical resistance compared to the synthetic polymers, therefore, it has been suggested that its mechanical properties may be increased if natural fibers are included. There are some works focused on finding the reinforcement properties such as bamboo cellulose (Liu *et al.*, 2009), cotton fibers (Prachayawarakorn *et al.*, 2010), wood cellulose fibers (Duanmu *et al.*, 2010) as well as coconut fiber (Lomelí *et al.*, 2011).

In general, the concentration of fibers varies from 5 to 30 % of the total weight of the thermoplastic. When vegetal fibers are incorporated to the thermoplastic matrix of starch, a compound material or biocomposite is formed. Since all the components have a biological or natural origin, it is considered a totally biodegradable compound (Fowler *et al.*, 2006). Also, it has been proposed that fibers contribute to improve the thermal stability, to reduce moisture absorption and avoid the recrystallization of starch (Kaewtatip and Thongmee, 2012).

Ash (*Fraxinus* sp.) wood is widely used for furniture, doors, decoration veneer and several items such as handles, car parts, baseball bats and other sport articles (Kaiser, 2000; Moreno *et al.*, 2005). However, the residues generated from pruning of these trees as well as its transformation and use, can be handled to improve the properties of the materials produced

su poda, así como de su transformación y aprovechamiento pueden ser utilizados para mejorar las propiedades de los materiales producidos a partir de almidón termoplástico. Este trabajo tiene como finalidad la obtención y caracterización de biocompósitos de almidón termoplástico de maíz, reforzado con diversas proporciones y tamaños de partícula de madera de fresno, elaborados por medio de termo-compresión.

Materiales y Métodos

Materiales

Se utilizó almidón nativo (sin modificar) de maíz proporcionado por la Empresa Almex, de Guadalajara, Jalisco. La madera de fresno (*Fraxinus* sp.) con la que se trabajó en el estudio consistió en ramas obtenidas de la poda de un árbol adulto ubicado en el predio Las Agujas, Zapopan. Dichas ramas fueron descortezadas, y después astilladas, molidas y tamizadas, para obtener partículas de los siguientes tamaños: 1.4 mm, 600 μ m y 425 μ m. La glicerina que se usó como plastificante fue de grado reactivo de la marca *Golden Bell*.

Preparación de los compósitos

La glicerina fue adicionada al almidón en 35% en peso; posteriormente se incorporaron las partículas (1.4 mm, 600 μ m y 425 μ m) de madera de fresno a la mezcla de almidón-glicerina en las siguientes proporciones: 5, 10 y 20 %. Como referencia fue elaborado un material sin refuerzo que se le denominó matriz (0 % partículas). Estas mezclas se vertieron en un molde de acero inoxidable con dimensiones de 170 x 170 x 3 mm, para formar placas por el método de termo-compresión mediante una prensa hidráulica (Marca *Schwabenthan*, Modelo *Polystat 200 T*). Las condiciones de procesamiento fueron 150 °C, presión de 180 bar y tiempo de prensado de 50 minutos. De las placas se cortaron las diferentes probetas para la caracterización de los biocompósitos.

Microscopia óptica

Los materiales de estudio fueron observados con un microscopio estereoscópico (Marca *Zeiss*, Modelo *Stemi 2000-C*) equipado con cámara *AxioCam* y software para medición. Los compósitos fueron observados sin preparación alguna.

Comportamiento a la flama

El material de estudio consistió en cinco especímenes de 100 x 10 x 3 mm, terminados en punta para facilitar el inicio de la combustión con base en la norma ASTM D-635 (ASTM, 2003). Para este ensayo, las muestras se aproximan a la flama de un mechero Bunsen durante 10 segundos para comenzar la combustión. Los parámetros que se midieron fueron la cantidad

from thermoplastic starch. The aim of this work is to obtain and describe the biocomposites of corn starch, reinforced with several amounts and sizes of ash wooden particles, made by thermal compression.

Materials and Methods

Materials

Native corn starch (without modifications) was provided by *Almex Company*, from *Guadalajara, Jalisco*. The ash (*Fraxinus* sp.) wood which was used in the study was made up of branches that came from the pruning of an adult tree in *Las Agujas* area, *Zapopan, Jalisco*. Such branches were debarked, and later shattered, ground and sieved to get particles of these sizes: 1.4 mm, 600 μ m and 425 μ m. The glycerin that was used as plasticizer was of reactive grade *Golden Bell*.

Preparation of the composites

Glycerin was added to starch in 35 % of its weight; later, the particles (1.4 mm, 600 μ m and 425 μ m) were added in the following proportions: 5, 10 and 20 %. As a reference, a material without reinforcement was made and that was named matrix (0 % particles). These mixtures were drained into a 170 x 170 x 3 mm stainless steel mold by the thermal- compression method by an hydraulic press (*Schwabenthan Brand*, *Polystat 200 T* model). The processing conditions were 150 °C, 180 bar pressure and pressing time of 50 minutes. From the manufactured plaques, were made the different test specimens to characterize the biocomposites.

Optical microscopy

The studied materials were observed with a stereoscopic microscope (*Zeiss brand*, *2000-C Stemi* model) equipped with an *AxioCam* camera and a software to measure. The composites were observed with no previous preparation.

Assay against flames

The studied material was made up by five 100 x 10 x 3 mm specimens, with a shape ending to facilitate the burning based on the ASTM D-635 regulation (ASTM, 2003). For this assay, the samples are approached to a flame of a Bunsen burner for 10 seconds to start burning. The parameters that were measured were the amount and color of smoke, the color of the flame, the kind of combustion, the odor, if fire is self- extinguished and the possible deformation of the test.



y color del humo generado, color de la llama, tipo de combustión, olor, si se auto-extingue el fuego y la posible deformación de la probeta.

Resistencia a la tracción

El ensayo de tracción se realizó en una máquina de ensayos mecánicos (Marca *Instron*, Modelo 4411) con probetas Tipo M-I de acuerdo a la norma ASTM D-638 (ASTM, 2010). Un total de 12 probetas se dividieron en dos grupos para recibir un tratamiento antes del ensayo mecánico: a) tratamiento térmico, que consistió en colocar las probetas en una estufa de laboratorio (Marca *Felisa*, Modelo FF 292) a 60 °C por cinco horas, y b) tratamiento húmedo, en el cual las probetas de tracción se pusieron en un recipiente con un ambiente de humedad relativa de 75±2 % y temperatura de 22±2 °C por siete días. En este ensayo se informa sobre la resistencia máxima a la tracción, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación de los dos tratamientos.

Microscopia electrónica de barrido

Mediante un microscopio electrónico de barrido (Marca *Hitachi*, Modelo TM 1000) se observó la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción directamente sin metalizarse con oro.

Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR)

Para el análisis se aplicó la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada) y se utilizó un espectrofotómetro (marca *Perkin-Elmer*, Modelo *Spectrum GX*). Todos los espectros IR fueron en promedio de 64 barridos con una resolución en un intervalo de frecuencias de 4 000-700 cm⁻¹.

Acondicionamiento en ambiente de humedad relativa

Se elaboraron isothermas de absorción de humedad de compósitos (30 x 30 x 3 mm) acondicionados en un ambiente de humedad relativa de 75±2 % y temperatura de 22±2 °C, expuestos en un desecador con una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) preparada de acuerdo a la norma ASTM E 104 (ASTM, 2012). Los especímenes fueron pesados en intervalos sucesivos de tiempo hasta alcanzar la humedad de equilibrio. El contenido de humedad fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de humedad (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100$$

Tensile strength

The assay was performed in a mechanical assay machine (*Instron* brand, 4411 model) with M-I type tests, according to the ASTM D-638 (ASTM, 2010) regulation. Twelve tests were divided into two groups to receive one treatment before the mechanical assay: a) Thermal treatment, which consisted on placing the tests in a laboratory oven (*Felisa* brand, FF 292 model) at 60 °C for 5 h, and b) Wet treatment, where the tensile specimens were placed into a container with an environment with a relative humidity of 75±2 % and under a 22±2 °C temperature for 7 days. In this assay the maximum tensile strength, the elasticity module and the percent of elongation of both treatments are reported.

Scanning electron microscopy (SEM)

Through a *Hitachi TM 1000* model scanning electron microscope, the fracture surface of the specimens used in the tensile strength test, without gold addition was directly observed.

Infrared spectroscopy with attenuated total reflection (ATR)

The ATR (Attenuated Total Reflection Technique) was used for this analysis by means of a *Perkin-Elmer Spectrum GX* model spectrophotometer. IR spectra were the average of 64 scans with a resolution of 4 cm⁻¹ in a frequency range of 4 000-700 cm⁻¹.

Conditioning in a relative humidity environment

Absorption isotherms of the composites (30 x 30 x 3 mm) moisture were made, which were conditioned in a relative humidity of 75±2 % and a temperature of 22±2 °C, and exposed in a dessicant with a saturated solution of sodium chloride (NaCl), which was prepared according to the ASTM E 104 regulation (ASTM, 2012). The specimens were weighted at successive time intervals until the equilibrium moisture was reached. The moisture content was determined by the following equation:

$$\text{Moisture Content (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100$$

Where:

M_1 = Weight of the specimen (in grams) at a specific time
 M_0 = Weight of the sample dried in an oven



Donde:

M_1 = Peso del espécimen (en gramos) a un tiempo determinado

M_0 = Peso de la muestra seca en estufa

Resultados y Discusión

Microscopia óptica

La Figura 1 muestra las micrografías obtenidas de los biocompósitos con los diferentes tamaños de partícula y concentraciones. La transparencia de la matriz permite observar la distribución uniforme y homogénea de las partículas de madera de Fresno en la matriz de almidón. De acuerdo con Canevarolo (2006), una característica de los polímeros amorfos es su transparencia, y en el caso del almidón termoplástico la estructura semicristalina del gránulo de almidón es afectada por la temperatura y la presión, lo cual origina un material termoplástico transparente y con baja cristalinidad. La transparencia es tal que es posible identificar detalles de la madera de Fresno. Las imágenes también confirman que durante el proceso de plastificación por termo-compresión no se formaron burbujas y tampoco quedaron partes sin plastificar.

Results and Discussion

Optical microscopy

Figure 1 show the micrographs taken from the biocomposites with different particle sizes and concentrations. The transparence of the starch matrix allows to observe the uniform and homogeneous distribution of the ash wood particles. According to Canevarolo (2006), one feature of the amorphous polymers is their transparence, and in the case of the thermoplastic starch, the semi-crystalline structure of the starch granule is affected by temperature and pressure, which originates a transparent material with low crystallinity. Transparence is such that it makes it possible to see details of the ash wood. Images also prove that during the plastification process by thermo-compression no bubbles were formed or any parts without plastic were left.

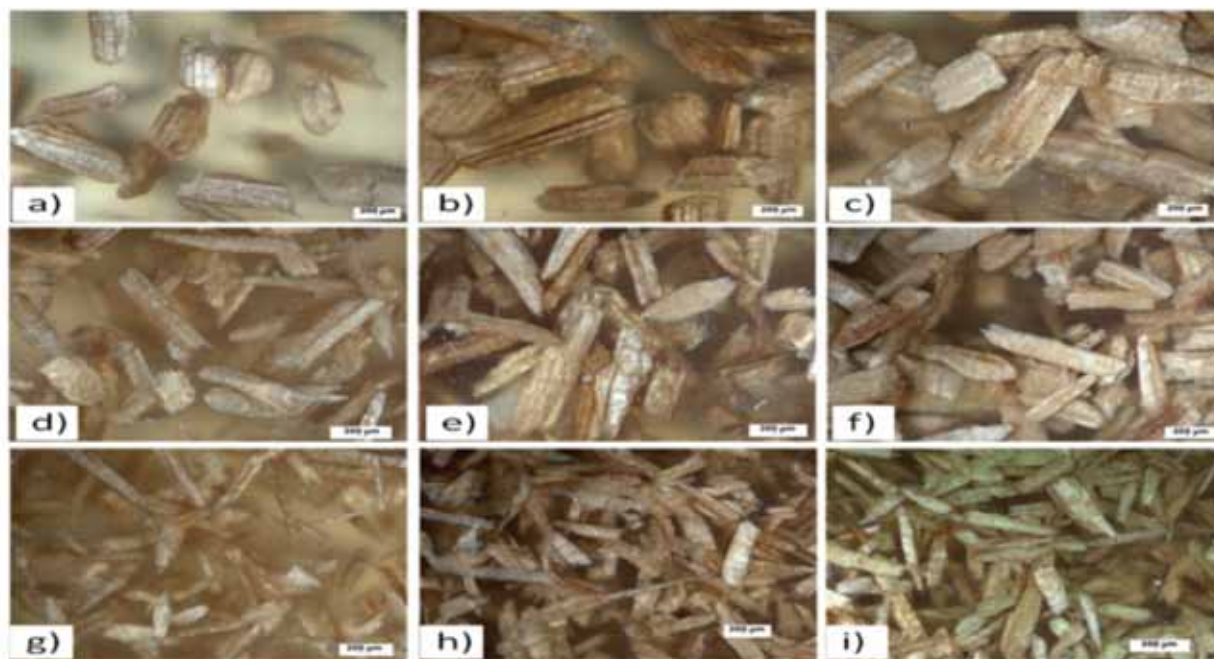


Figura 1. Fotografías de biocompósitos con microscopio estereoscópico: a) 1.4 mm-5 %; b) 1.4 mm-10 %; c) 1.4 mm-20 %; d) 600 μm-5 %; e) 600 μm-10 %; f) 600 μm-20 %; g) 425 μm-5 %; h) 425 μm-10 %; i) 425 μm-20 %.

Figure 1. Stereoscopic- microscope photographs of biocomposites: a) 1.4 mm-5 %; b) 1.4 mm-10 %; c) 1.4 mm-20 %; d) 600 μm-5 %; e) 600 μm-10 %; f) 600 μm-20 %; g) 425 μm-5 %; h) 425 μm-10 %; i) 425 μm-20 %.

Comportamiento a la flama

El estudio del comportamiento al fuego de los biocompósitos ha recibido poca atención, por lo que existe escasa literatura al respecto. Algunos estudios han establecido que ciertas combinaciones pueden reducir la inflamabilidad, mientras otros aumentan la del material compuesto (Wu *et al.*, 2009; Bocz *et al.*, 2011). La interacción entre la fibra y la matriz polimérica es factor fundamental no solo para las propiedades mecánicas, sino también para la estabilidad de los compósitos cuando son expuestos al calor y al fuego (Chapple y Anandjiwala, 2010). Además de la interacción son esenciales el tipo de fibra, de polímero y la proporción de los materiales que forman el compósito.

El comportamiento a la flama de los biocompósitos fue el siguiente: durante la combustión de los especímenes de estudio se produjo poco desprendimiento de humo (color claro, blanquecino); la flama fue de color naranja, las probetas no se deformaron por el fuego, no hubo goteo del polímero, el olor que se percibió fue ligeramente dulzón, con una mezcla de madera carbonizada.

La matriz de almidón presentó mayor combustión que los biocompósitos. Se comprobó que estos últimos son inflamables, pero su combustión es lenta; después de cierto tiempo de tal proceso, la flama tendió a extinguirse y se formó carbón en la zona quemada (Figura 2). De acuerdo a Chapple y Anandjiwala (2010), la formación es un criterio importante para determinar la inflamabilidad de un polímero, ya que este producto funge como una barrera entre la fuente de ignición y las capas internas del polímero aún sin arder.

En el trabajo que aquí se describe, el aumento progresivo de partículas de madera en la matriz de almidón contribuyó a que la velocidad de carbonización fuera más lenta y que al final la flama se extinguiera, lo cual puede atribuirse a que al aumentar la cantidad de partículas, se disminuye la proporción de matriz termoplástica; es decir, el material más inflamable. Por el contrario, Bocz *et al.* (2013) determinaron que la incorporación de fibras naturales a la matriz de almidón termoplástico incrementó la inflamabilidad, mientras que la adición de un retardante de flama disminuyó la combustión.

Resistencia a la tracción

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran los resultados del ensayo de pruebas mecánicas de la matriz y los biocompósitos con 5, 10 y 20 % de madera de fresno en función de los diferentes tamaños de partículas y los dos tipos de tratamientos de acondicionamiento (térmico y húmedo) de las probetas. De acuerdo al análisis estadístico (P-Value 0.0000), el tratamiento térmico aplicado a las probetas tuvo un efecto significativo en la matriz y en los biocompósitos en comparación con los materiales que recibieron el tratamiento húmedo. Entre los especímenes con

Assay against flames

The study of the behavior of biocomposites against flames has received poor attention, and, thus, literature is scarce in this topic. Some of them have established that specific combinations may reduce inflammability, while others may increase (Wu *et al.*, 2009; Bocz *et al.*, 2011). The interaction between fiber and the polymer matrix is an essential factor, not only from its mechanical properties, but also from the stability of the composites when exposed to heat and fire (Chapple and Anandjiwala, 2010). Not only interaction is important; the kind of fiber, the polymer and the amount of the materials that form the composite are fundamental.

The behavior of biocomposites against flame was as described: during burning of the studied specimens a light smoke appeared (clear, whitish), combustion flame had orange color, specimens were not deformed by fire, no polymer leaks were produced, smell was lightly sweet mixed with a charcoaled wood smell.

The starch matrix showed a greater combustion than biocomposites. It was proved that they are flammable but they burn slowly; after a time of burning, the flame became extinguished and a carbon was formed in the burned zone (Figure 2). According to Chapple and Anandjiwala (2010), carbon formation during combustion is an important criterion to determine the inflammability of a polymer, since this material may serve as an obstacle between the ignition source and the internal layers of the polymer even unburned.

In this work, the progressive increment of wooden particles in the starch matrix contributed to make the carbonization speed more slowly and it finally extinguished, which could be attributed to increase the amount of particles, the proportion of thermoplastic matrix diminishes, that is, the more flammable material. On the other hand, Bocz *et al.* (2013) determined that the addition of natural fibers into the thermoplastic matrix increased flammability, while the inclusion of a flame retardant diminished combustion.

Tensile strength

In figures 3, 4 and 5 are shown the results of the assay that involved the mechanical tests of the matrix and the biocomposites with 5, 10 and 20 % of ash wood according to the different particle sizes and the type of conditioning treatments (thermal and humid) of the specimens. From the results and the statistical analysis (P-Value 0.0000), the thermal treatment applied to the samples had a significant effect on the matrix and the biocomposites compared to the materials that had the wet treatment. Among



tratamiento húmedo solamente el de la composición con 5 % y malla 600 μm registró diferencia significativa; mientras que en los compósitos con tratamiento térmico, la matriz termoplástica (0 % partículas) fue estadísticamente diferente a los materiales con refuerzo.

the specimens with wet treatment, only the samples with of 5 % and the 600 μm mesh showed significant difference; while in the composites with thermal treatment, the thermoplastic matrix (0 % particles) was statistically different to the materials with reinforcement.

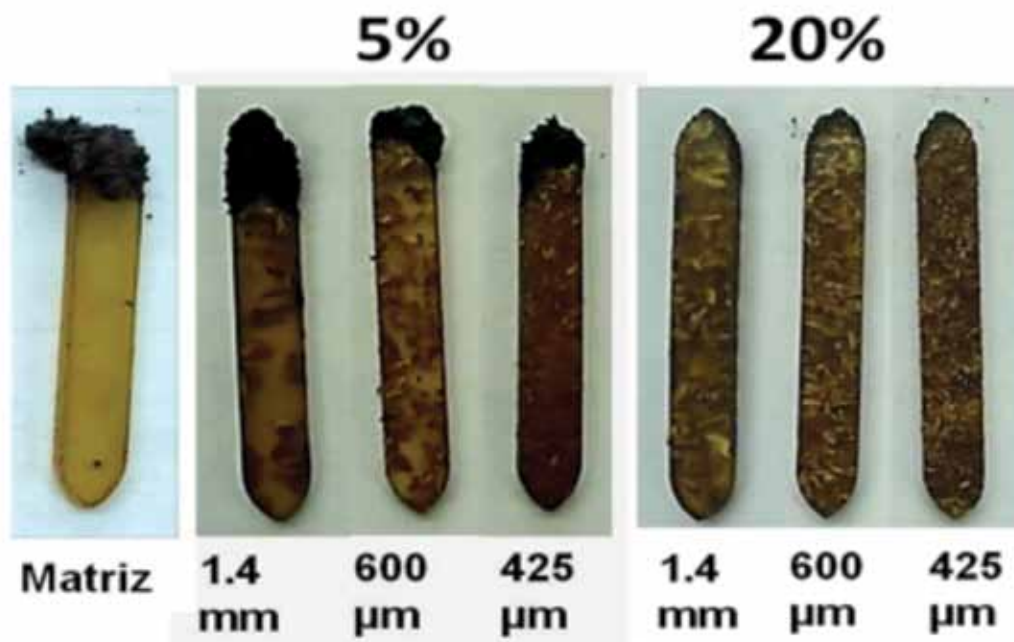


Figura 2. Probetas del ensayo a la flama.
Figure 2. Assay specimens against flame.

El tipo de tratamiento de acondicionamiento térmico tuvo gran influencia sobre la resistencia a la tracción, el cual presentó un incremento de 5-6 MPa en comparación con el tratamiento húmedo. El tratamiento térmico conocido como *Simulated Annealing* (SA) (proceso de calentamiento a bajas temperaturas, seguido de un enfriamiento lento y gradual, a fin de hacer el material más duro) es básicamente un recocimiento del almidón termoplástico a bajas temperaturas, que afecta la cristalinidad, por lo que incide en las propiedades físico-mecánicas debido a una discreta organización molecular, y con ello mejora la interacción entre las cadenas del almidón (Jayakody y Hoover, 2008). Específicamente, el tratamiento térmico permite una reorganización de las moléculas de almidón, y las dobles hélices de la amilopectina adquieren una configuración más organizada (Gomes *et al.*, 2005; Zavareze y Guerra, 2011).

Como ya se ha mencionado, la incorporación de fibras lignocelulósicas puede mejorar el desempeño mecánico del almidón termoplástico. De acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 3), el efecto de refuerzo presentó diferencia estadística (nivel de confianza de 95 %) en los materiales de la composición de 10 % y 20 % con partícula de malla 600 μm y con 20 % de la malla 425 μm .

The tensile strength was greatly influenced by the thermal conditioning treatment, which had a 5-6 MPa increment compared to the wet treatment. The thermal treatment known as *Simulated Annealing* (SA) is basically a re-cooking of the thermoplastic starch at low temperatures, which affects the crystallinity, and therefore has an effect upon the physical-mechanical properties due to a discrete molecular organization, which improves the interaction between the starch chains (Jayakody and Hoover, 2008) and the double helices of amylopectin develop a more organized composition (Gomes *et al.*, 2005; Zavareze and Guerra, 2011).

As it has been mentioned before, the addition of lignocellulosic fibers may improve the mechanical functioning of the thermoplastic starch. From the results of this study (Figure 3), the effect of the reinforcement has a statistical difference (95 % confidence level) in the materials of the 10 % and 20 % composition with particle of 600 μm mesh and 20 % of the 425 μm mesh.

The same reaction occurred in MOE (module of elasticity). In Figure 4 shows that the modules were larger in those materials with the thermal treatment compared to the wet treatment, with statistical difference and 95 % significance. The modules of the

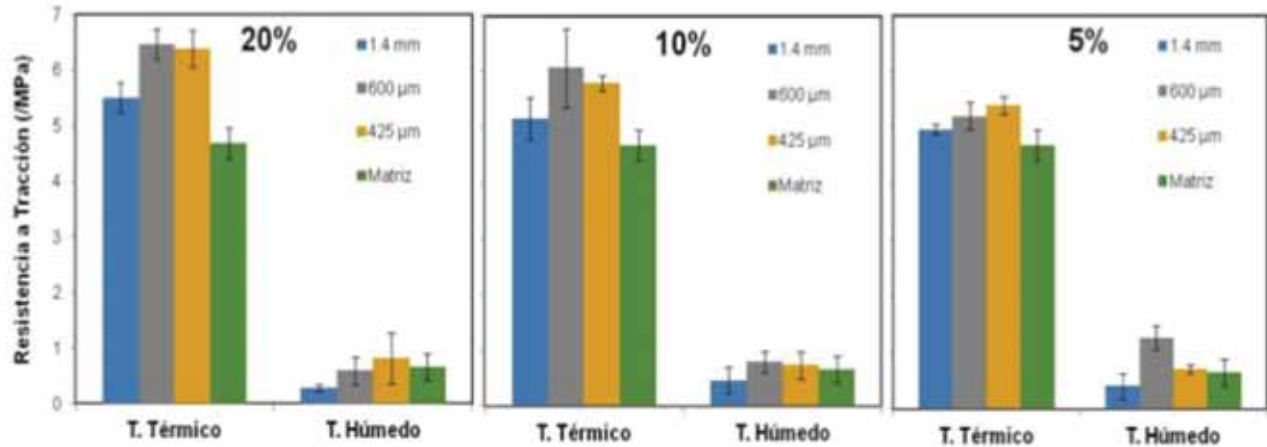


Figura 3. Resultados de resistencia a tracción de los biocompuestos.

Figure 3. Results of the tensile strength of biocomposites.

El mismo efecto se verificó en el MOE (módulo de elasticidad). En la Figura 4 se puede advertir que los módulos fueron mayores en los materiales con el tratamiento térmico en comparación con el tratamiento húmedo, con diferencia estadística y nivel de significancia de 95 %. Los módulos de los especímenes con tratamientos húmedos no tuvieron diferencia estadística entre ellos. Los materiales con tratamiento térmico, la matriz y los compósitos con 10 y 20 % de las mallas 600 μm mostraron diferencias significativas (nivel de confianza de 95 %).

El menor desempeño en los especímenes con tratamiento húmedo es atribuible a que la matriz de almidón termoplástico y la madera son hidrofílicos, es decir, absorben humedad del ambiente, lo que provoca hinchamiento; esta expansión, que suele dañar la zona de interfase entre la matriz y el refuerzo, ocasiona disminución en las propiedades mecánicas (Kuciel y Liber-Knecht, 2009).

El módulo de elasticidad es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, y con base en los resultados obtenidos, se confirma que los biocompuestos con tratamiento térmico fueron resistentes y con poca capacidad de deformación. En contraste, los correspondientes al tratamiento húmedo no fueron resistentes, ni tuvieron gran elongación. Los tamaños de partícula que registraron mayores valores de resistencia a la tracción y módulo de elasticidad fueron 425 y 600 μm , mientras que la de 1.4 mm proporcionó menor efecto de refuerzo. Se conoce que la geometría de la fibra/partícula, la morfología, la orientación, el volumen y la densidad tienen gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos (Joseph *et al.*, 2000).

En la Figura 5 se ilustran los resultados del porcentaje de elongación (deformación) de los materiales de estudio con las dos tratamientos (térmico y húmedo). La elongación fue

specimens with wet treatments had no statistical difference among them. In regard to the materials with thermal treatments, the matrix and composites with 10 and 20 % of the 600 μm mesh showed significant differences (95 % level of confidence).

The lower performance in specimens with wet treatment may be attributed to the fact that wood and the matrix of thermoplastic starch are hydrophilic, *i.e.*, they absorb moisture, which causes swelling; this expansion can damage the interface area between the matrix and the reinforcement, resulting in decrease in the mechanical properties, as was observed by Kuciel and Liber-Knecht (2009).

The module of elasticity is a parameter that describes the behavior of an elastic material, and based upon the results obtained in this sense, it can be stated that biocomposites with thermal treatment were resistant and with small ability to deform. In contrast, those under the wet treatment were not resistant, or had great elongation. The size of the particles that had greater tensile strength and elasticity module values were 425 and 600 μm , while the 1.4 mm particle had a smaller reinforcement effect. It is known that the geometry of the fiber/particle, the morphology, the direction, volume and density have great influence upon the mechanical properties of the compound materials (Joseph *et al.*, 2000).

In Figure 5 are the results of the percentage of elongation (deformation) of the studied materials under the two treatments (thermal and wet). This condition was affected by the inclusion of the wood particle which restricted the mobility of the starch chains during the assay. Therefore, at a greater reinforcement, the deformation was smaller. The thermal treatment, as aforementioned, also had an impact over elasticity, as the chains (amylose and amylopectin) had lower mobility, they are better packed, and thus, there is a

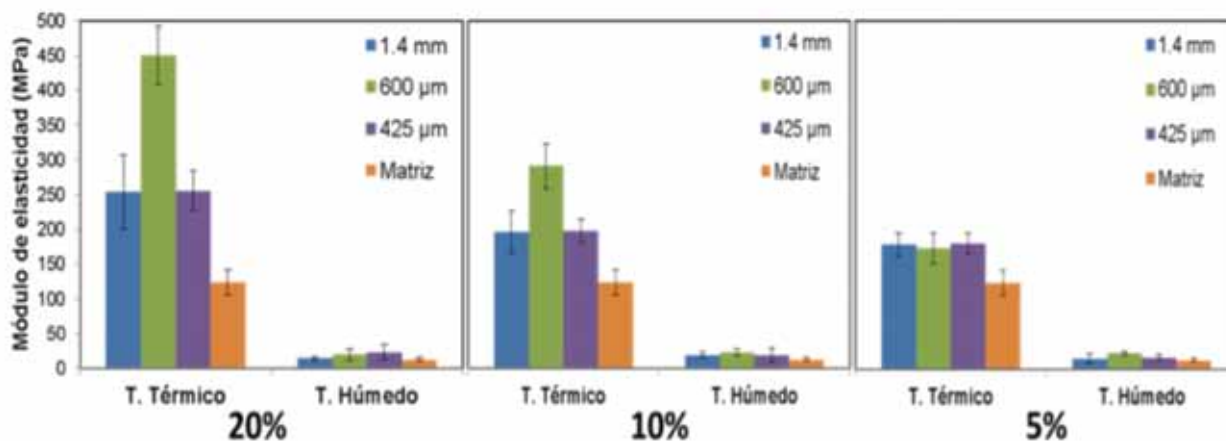


Figura 4. Módulo de elasticidad de la matriz y los biocompuestos.
Figure 4. Module of elasticity of the matrix and the biocomposites.

afectada por la incorporación de la partícula de madera que restringió la movilidad de las cadenas del almidón durante el ensayo. Por lo tanto, a mayor cantidad de refuerzo, la deformación del material fue menor. El tratamiento térmico, como ya se mencionó, también impactó la elasticidad debido a que al haber menos movilidad de las cadenas (amilosa y amilopectina), están mejor empaquetadas, y, entonces, existe mayor interacción entre las cadenas de almidón al estar más próximas entre sí, lo que favorece una mayor resistencia y menor capacidad de deformación. La matriz (0 % refuerzo) presentó cierta elongación aun con el tratamiento térmico. En comparación, la matriz y los biocompuestos con tratamiento húmedo no fueron resistentes, ni flexibles, como ya se mencionó la humedad absorbida repercutió en su desempeño mecánico.

greater interaction among the starch chains as they are closer, which provokes a more resistant material with lower deforming potential. The matrix (0 % reinforcement) showed some elongation, even with the thermal treatment. In contrast, the matrix and the biocomposites with wet treatment were not resistant, or flexible, as mentioned before, the absorbed moisture had an effect on its mechanical performance

Scanning electron microscopy (SEM)

In Figure 6 are shown the micrographies of scanning electron microscopy of the surface of the fracture of some assayed tensile strength samples under thermal under thermal treatment; in the b and c images it can be observed that the

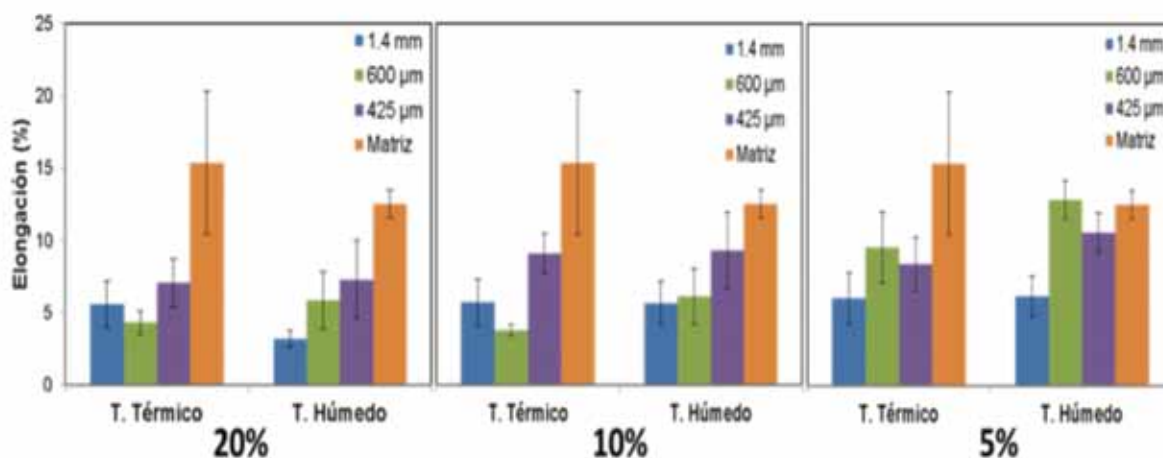


Figura 5. Elongación (deformación) de la matriz y los biocompuestos.
Figure 5. Elongation (deformation) of the matrix and biocomposites.

Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 6 se muestran las micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de algunas probetas del ensayo de tracción, bajo tratamiento térmico; en las imágenes b y c se observa que los compósitos con tamaños de partícula 600 μm y 425 μm tuvieron buena adherencia (señaladas con flechas) con la matriz de almidón, lo cual se reflejó en valores de resistencia y módulos mayores, así como un porcentaje de elongación menor.

La Figura 6 (a) se refiere al biocompósito con tamaño de partícula 1.4 mm, en la que destaca una deficiente zona de contacto entre la partícula y la matriz de almidón, misma que rodea o cubre a la fibra, pero sin estar en contacto estrecho para proporcionar un buen efecto de refuerzo; lo anterior se comprobó en las probetas con dicho tamaño de partícula que resultaron con valores de resistencia a la tracción inferiores. Las letras d, e y f corresponden a las probetas con tratamiento húmedo en las que se aprecia que el material tuvo poca adherencia (señalada por las flechas) entre la matriz y la madera, razón por lo cual esos materiales tuvieron valores de resistencia y módulos muy por debajo de los cifras de los que recibieron tratamiento térmico.

composites with 600 μm and 425 μm particles had a good adherence (marked with arrows) with the starch matrix, which is reflected in higher resistance and module values and a lower elongation percentage.

On the other hand, Figure 6 (a) refers to the 1.4 mm particle, in which a deficient contact zone between the particle and the starch matrix outstands, which surrounds or covers the fiber without being in close contact to provide a good reinforcement effect; this was confirmed by the tests of this particle size which recorded lower tensile strength values. The corresponding to letters d, e and f are the samples with the wet treatment in which it can be observed that the material had a poor adherence (marked by arrows) between the matrix and wood, which explains why these materials had values of resistance and elasticity modulus clearly under those of the thermal treatment.

The absorbed moisture by the examples during the seven days affected severely the interphase zone, which is considered a drawback when it is compared with other polymers or synthetic origin. Oniszczuk and Janssen (2009) mention that an interphase with a good adherence between the particle and

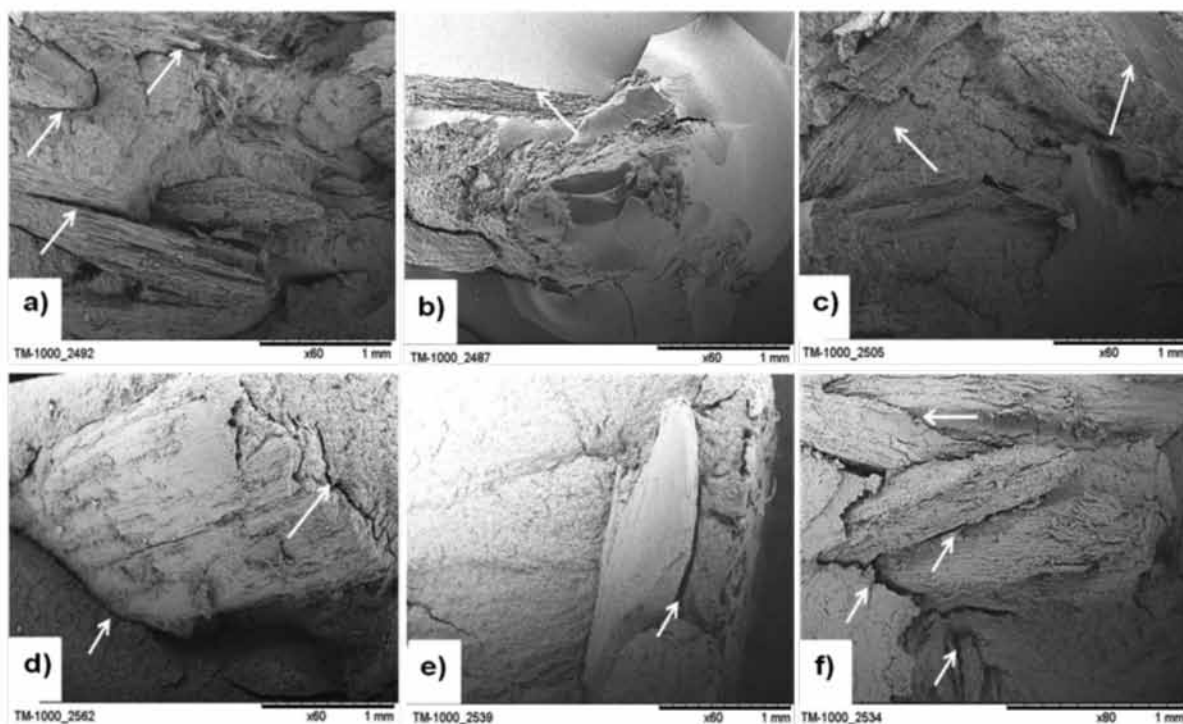


Figura 6. Micrografías SEM de biocompósitos: Tratamiento térmico: a) 1.4 mm-20 %, b) 600 μm -20 %, c) 425 μm -20 %; Tratamiento húmedo: d) 1.4 mm-10 %, e) 600 μm -10 %, c) 425 μm -20 %.

Figure 6. TEM micrographies of biocomposites: thermal treatment: a) 1.4 mm-20 %, b) 600 μm -20 %, c) 425 μm -20 %; Wet treatment: d) 1.4 mm-10 %, e) 600 μm -10 %, c) 425 μm -20%.

La humedad absorbida por los ejemplares en los siete días afectó seriamente la zona de interfase, lo que es considerada una desventaja cuando se compara con otros polímeros de origen sintético. Oniszczuk y Janssen (2009) mencionan que una interfase con buena adherencia entre la partícula y la matriz polimérica puede reflejar el efecto del refuerzo durante el ensayo, pues el esfuerzo de tensión se transfiere a la matriz, que se traduce en un incremento en la resistencia mecánica, lo que no ocurrió con los materiales bajo tratamiento húmedo.

Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La Figura 7 muestra los espectros FTIR (Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier) de los biocompuestos con los diferentes tamaños de partícula y proporciones de madera; la matriz y el almidón nativo se anexan como referencia. El espectro del almidón nativo muestra las señales comunes de los carbohidratos con anillos de glucopiranosos con grupos O-H en bandas $3\ 300\text{ cm}^{-1}$, vibración de estiramiento de grupos alifáticos C-H en $2\ 926\text{ cm}^{-1}$, la señal de agua adsorbida a $1\ 650\text{ cm}^{-1}$, estiramiento de grupos C-C y C-O en $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ y vibración de flexión de grupos C-O-H a $1\ 005\text{ cm}^{-1}$.

Se advierte que los espectros de la matriz y los biocompuestos presentan una banda relacionada con los grupos O-H entre $3\ 000$ y $3\ 500\text{ cm}^{-1}$, misma que tiene una intensidad diferente en el almidón nativo. En todos los espectros obtenidos se detecta la banda alrededor de $2\ 925\text{ cm}^{-1}$, que se relaciona con vibraciones de grupos C-H alifáticos de cadena principal hidrocarbonada en ambos compuestos.

En los espectros de estos últimos se identifica una diferencia en la intensidad del pico de absorción de agua en $1\ 635\text{ cm}^{-1}$, conforme se incorporan partículas de madera, esto puede deberse al debilitamiento de las interacciones intra e intermoleculares del almidón durante la plastificación, así como también a la formación de nuevas interacciones de puentes de hidrógeno entre el almidón y la partícula de madera, por la semejanza química (Dai *et al.*, 2009).

En comparación con el espectro del almidón nativo, en el de la matriz y los biocompuestos aparece un nuevo pico en $1\ 715\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. De acuerdo con Wu (2005) este pico es atribuido a vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo (C=O) en las muestras. La señal de carbonilo no aparece en el almidón nativo porque no tiene ningún grupo carbonilo en su estructura química. La aparición de este grupo en la matriz y en los biocompuestos se atribuye a que el proceso de termo-compresión pudo haber provocado una ligera descomposición por el tratamiento de temperatura y el tiempo de procesamiento. Descomposición que produce compuestos de carbonilos tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos; sin embargo, el proceso no afecta

the polymeric matrix may exhibit the effect of the reinforcement during the assay, as the tension effort is transferred to the matrix, that is translated into an increment of the mechanical resistance, which did not happen with the materials with wet treatment.

Infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR)

Figure 7 shows the FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectra of the biocomposites with different particle sizes and different amounts of wood; the matrix and native starch are added as a reference. In the case of the native starch, its spectrum exhibits regular signals of carbohydrates with glucopyranose rings with O-H groups $3\ 300\text{ cm}^{-1}$, stretching vibration of the C-H aliphatic groups in $2\ 926\text{ cm}^{-1}$, the signal of the adsorbed water at $1\ 650\text{ cm}^{-1}$, C-C and C-O groups stretching in $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ and bending vibration of the C-O-H groups at $1\ 005\text{ cm}^{-1}$.

It can be observed that the matrix specters and those of the biocomposites show a band related to the O-H groups between $3\ 000$ y $3\ 500\text{ cm}^{-1}$; this band has a different intensity in the native starch. In all the specters that were obtained, it can be seen that band around $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ which is related to the vibrations of the C-H aliphatic groups of the major hydrocarbonated chain of the matrix and the biocomposites.

In the spectra of matrix and biocomposites, a difference in the water absorption peak intensity at $1\ 635\text{ cm}^{-1}$ was found, as wood particles are added; this can be due to the weakening of the intra and intermolecular interaction of starch during plastification, as well as to the formation of new interactions of hydrogen bonds between starch and the wood particles, from their chemical similitude (Dai *et al.*, 2009).

Compared to the spectrum of the native starch, those of the matrix and the biocomposites appears a new peak at around $1\ 715\text{ cm}^{-1}$. According to Wu (2005), this peak is attributed to vibrations in the stretching of carbonyl groups (C=O) in the samples. The carbonyl signals do not appear in the native starch as it has not this type of groups in its chemical structure. The formation of this group in the matrix and the biocomposites may be attributed to the thermal-compression process, which could have provoked a slight decomposition of the temperature treatment and the processing time. This decomposition produces carbonyl compounds such as aldehydes, ketones and carboxylic acids; however, this process does not affect the physical-mechanical properties as was reported by Lomeli *et al.* (2014). Even when this new band of the carbonyl group (C=O) emerges, it does not imply a complete decomposition of the thermoplastic starch, since most of the spectra of the produced materials stay without changes (very similar to the native starch), which means that they are not severely affected by the thermal-compression process.

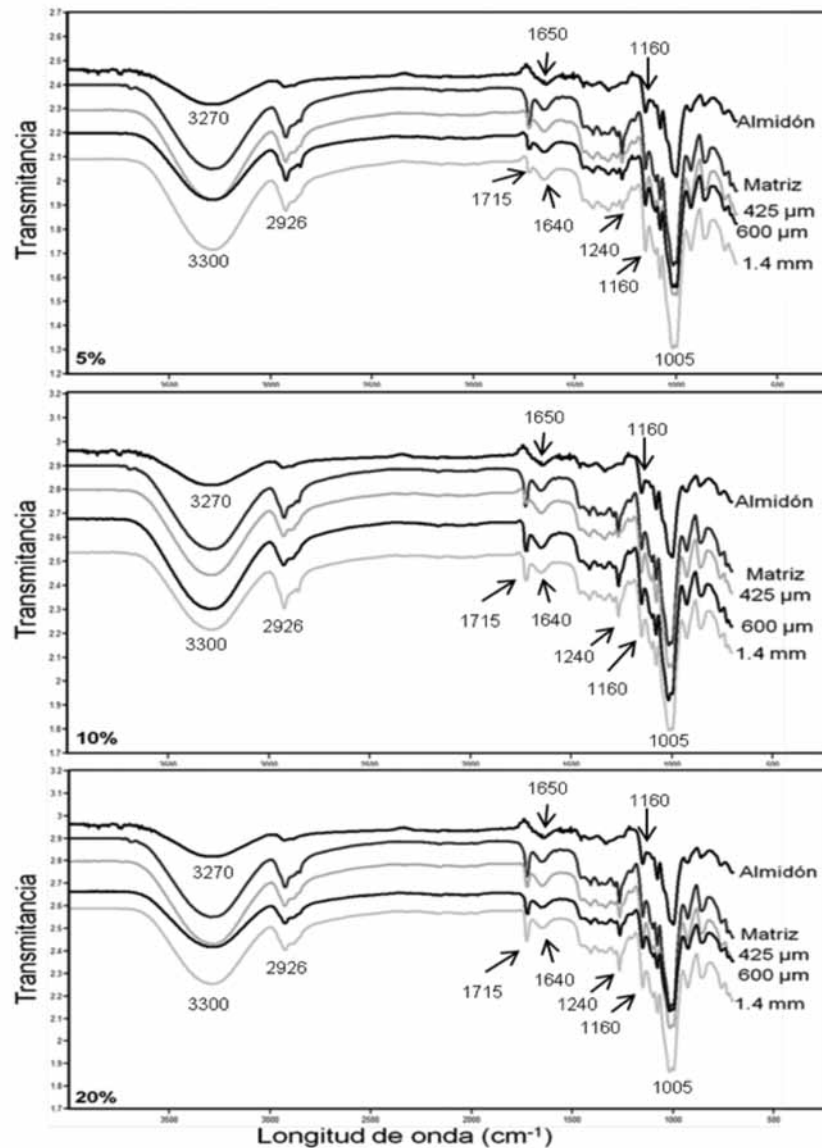


Figura 7. Espectros FTIR del almidón, matriz y biocompuestos.
Figure 7. FTIR spectra of starch, the matrix and biocomposites.

las propiedades físico-mecánicas como fue registrado por Lomelí *et al.* (2014). Aun cuando surge la nueva banda del grupo carbonilo (C=O), su presencia no indica una descomposición completa del almidón termoplástico ya que la mayor parte de los espectros de los materiales elaborados permanecen sin modificar (muy similares al almidón nativo), lo que significa que no son fuertemente afectados por el proceso de termo-compresión.

Acondicionamiento en ambiente de humedad relativa



Conditioning in a relative humidity environment

The great sensibility of the composites that were manufactured from thermoplastic starch to the absorption of moisture of the environment, is one of the most important factors to choose these materials for some practical uses, since moisture affects its mechanical properties (Müller *et al.*, 2009).

In Table 1 are listed the values of equilibrium humidity percentage that the matrix and the biocomposites reached with the different particle sizes and the amount of wood particles under a relative humidity around 75 %. With the 1.4 mm particles, humidity absorption was less compared to the other particles sizes.

La gran sensibilidad de los compósitos elaborados a partir de almidón termoplástico a la absorción de humedad del medio ambiente es uno de los factores más importantes que se considera en su selección para algunas aplicaciones prácticas, ya que la humedad modifica sus propiedades mecánicas (Müller et al., 2009).

En el Cuadro 1 se ordenan los valores del porcentaje de humedad de equilibrio a los que llegaron la matriz y los biocompósitos con los diferentes tamaños de partícula y proporción de partícula de madera en ambiente de humedad relativa de aproximadamente 75 %. Con el tamaño de partícula 1.4 mm, la absorción de humedad fue menor en comparación con otros tamaños. La matriz presentó el mayor valor mientras que en los compósitos con las de 20 % registraron el menor contenido de humedad. De acuerdo a Sarifuddin et al. (2012), esta reducción se atribuye a los fuertes enlaces de hidrógeno que se forman entre la matriz y la madera, pero también puede obedecer a que al incorporar más partículas de madera, se disminuye la cantidad de matriz termoplástica que es la responsable del carácter hidrofílico.

Cuadro 1. Contenido de humedad de equilibrio de la matriz y

los biocompósitos.

Table 1. Equilibrium humidity content of the matrix and the biocomposites.

	5 %	10 %	20 %
Matriz		29.4 (1.0)	
1.4 mm	21.7 (0.2)	21.8 (0.2)	20.9 (0.3)
600 µm	24.8 (0.3)	22.6 (0.1)	22.5 (0.3)
425 µm	25.6 (0.8)	26.9 (3.2)	25.9 (1.0)

Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.
The values in parenthesis refer to standard deviation.

Los valores de humedad de equilibrio dependen de las condiciones de los factores de acondicionamiento, del material, refuerzo y proporción de material fibroso. Ma et al. (2005) refieren resultados de absorción de humedad de equilibrio de 37% para la matriz de almidón termoplástico de maíz y de 21 a 24 % para los materiales reforzados con fibra (5 a 20% de fibra) en un ambiente de 75 % de humedad relativa. Mientras que Bodirlau et al. (2014) obtuvieron valores de humedad de equilibrio de 68 % para la matriz de almidón de maíz y de 64 % para biocompósitos con fibras (4 %) de *Populus alba* L.

Conclusiones

Fue posible elaborar los biocompósitos por el método de termo-compresión hasta con 20 % de refuerzo de madera de fresno. La matriz de almidón presentó buena transparencia y permitió observar la distribución homogénea de las partículas

The matrix had the greatest value while the biocomposites with the 20 % particles showed a lower moisture content. According to Sarifuddin et al. (2012), this reduction of the humidity absorption is attributed to the strong hydrogen bonds that are formed between the matrix and wood, but it also can be explained when including more wood pieces, the amount of thermoplastic matrix is reduced, which is the responsible matter of the hydrophilic condition.

The values of the equilibrium humidity depend on the state of the factors of conditioning, material, reinforcement and amount of the fiber material. Ma et al. (2005) report results in this context of 37 % for the thermoplastic corn starch and of 21 to 24 % for the fiber reinforced materials (5 to 20 %) in a 75 % of relative humidity. Meanwhile, Bodirlau et al. (2014) obtained values of 68 % for the corn starch matrix and of 64 % for biocomposites with fibers (4 %) of *Populus alba* L.



Conclusions

It was possible to produce biocomposites by the thermal-compression method up to 20 % of ash wood reinforcement. The starch matrix had good transparence and allowed to observe the homogeneous distribution of wood particles in it. It was proved that the thermoplastic starch with wood particles is flammable but its ignition tends to auto-extinguish. The addition of wood and the largest particle size (1.4 mm) decreased combustion. The thermal treatment applied before the mechanical assay of tensile strength favored values of high resistance and modulus of elasticity, but lower deformation. The wet treatment seriously affected the tensile strength and the modulus of elasticity, and thus, recorded very low ciphers during the assay. Biocomposites with a 600 µm particle size had the highest values for the mechanical resistance for the 10 % and 20 % reinforcement mixtures.

de madera en ella. Se comprobó que el almidón termoplástico con partículas de madera es inflamable, pero su ignición tiende a auto-extinguirse. La incorporación de madera y el tamaño mayor de partícula (1.4 mm) disminuyeron la combustión. El tratamiento térmico aplicado antes del ensayo mecánico de tracción generó valores altos de resistencia y de módulos de elasticidad, pero menor deformación. El tratamiento húmedo afectó seriamente la resistencia a la tracción y los módulos de elasticidad, además registró valores muy bajos durante el ensayo. Los biocompósitos con tamaño de partícula 600 µm tuvieron los mayores valores de resistencia mecánica para las composiciones de 10 % y 20 % de refuerzo.

El análisis de FTIR comprobó la compatibilidad química entre el almidón de maíz, la glicerina y la madera de fresno que se atribuye a la asociación de puentes de hidrógeno. Los materiales preparados con diferentes cantidades de partículas de fresno y tamaños de partículas mostraron patrones similares de bandas en los espectros. Durante el proceso de plastificación ocurre una ligera degradación térmica que origina la aparición de grupos carbonilos (1715 cm^{-1}). Sin embargo, esta descomposición no afectó las propiedades mecánicas de los materiales.

La incorporación de partículas de madera a la matriz termoplástica disminuyó la absorción de humedad. El tamaño de partícula que tuvo mayor efecto en la disminución de absorción de humedad fue 1.4 mm.

The analysis of FTIR proved the chemical compatibility among corn starch, glycerin and ash wood that is attributed to the hydrogen bond associations. The prepared materials with different amounts of ash particles and with the different particle sizes exhibited similar bands in the spectra. During the plastification process occurs a light thermal degradation that originates the outcome of carbonyl groups (1715 cm^{-1}). However, this decomposition did not affect the mechanical properties of the materials.

The inclusion of wood particles into the thermoplastic matrix diminished moisture absorption. The size of the particle that had a greater effect in the lowering of humidity absorption was 1.4 mm.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

Contribution by author

Arturo Javier Barrios Guzmán: experimental development; writing and correction of the manuscript; Salvador García Enríquez: review of the results from the experimental work; Ricardo Manríquez González: analysis and review of the results from the experimental work; José de Jesús Rivera Prado: advice and review of the results from the experimental work; writing and correction of the manuscript; and María Guadalupe Lomelí Ramírez: negotiation of materials and financial resources. Experimental design, advice and review of the results from the experimental work; writing and correction of the manuscript.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución por autor

Arturo Javier Barrios Guzmán: desarrollo experimental; redacción, corrección de manuscrito; Salvador García Enríquez: revisión de los resultados del trabajo experimental; Ricardo Manríquez González: análisis y revisión de los resultados del trabajo experimental; José de Jesús Rivera Prado: asesoría y revisión de los resultados del trabajo experimental; redacción y corrección de manuscrito; y María Guadalupe Lomelí Ramírez: gestión de materiales y recursos económicos, diseño experimental, asesoría y revisión de los resultados del trabajo experimental; redacción y corrección de manuscrito.

Referencias

- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2003. ASTM D 635-03. Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position. Book of Standards Volume: 08.02. West Conshohocken, PA, USA. 7 p.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2010. ASTM D 638-10. Standard test method for tensile properties of plastics. Book of Standards Volume: 08.01. West Conshohocken, PA, USA. 16 p.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2012. ASTM E 104-02. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. Book of Standards Volume: 11.07. West Conshohocken, PA, USA. 5 p.
- Bocz, K., B. Szolhoki, M. Władysław-Przybylak, K. Bujnowicz, G. Harakály, B. Bodzay, E. Zimonyi, A. Toldy and G. Marosi. 2013. Flame retardancy of biocomposites based on thermoplastic starch. *Polimery* 58 (5): 385-394.
- Bodirlau, R., C. A. Teaca and I. Spiridon. 2014. Green composites comprising thermoplastic corn starch and various cellulose-based fillers. *BioResources* 9(1): 39-53.
- Canevarolo, S. V. 2006. *Ciência dos polímeros*. Artliber Editora Ltda. São Paulo, Brasil. 277p.
- Chapple, S. and R. Anandjiwala. 2010. Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 23: 871-893.

End of the English version



- Dai, H., P. R. Chang, J. Yu, F. Geng, J. Yu and X. Ma. 2009. Preparation and properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite using N-(2-hydroxyethyl) formamide as a new additive". *Journal of Polymers and the Environment* 17(4): 225-232.
- Duanmu, J., E. K. Gamstedt, A. Pranovich and A. Roslinga. 2010. Studies on mechanical properties of wood fiber reinforced cross-linked starch composites made from enzymatically degraded allylglycidyl ether-modified starch. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(10): 1409-1418.
- Fowler, P. A., J. M. Hughes and R. M. Elias. 2006. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86: 1781-1789.
- Gomes, A. M. M., C. E. Mendes da S. and N. M. P. S. Ricardo. 2005. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). *Carbohydrate Polymers*. 60: 1-6.
- Jayakody, L. and R. Hoover. 2008. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins. A review. *Carbohydrate Polymers*. 74: 691-703.
- Joseph, P. V., L. H. C. Mattoso, R. D. Toledo, S. Thomas, L. H. Carvalho, L. Pothen, S. Kala and B. James. 2000. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: Frollini, E., A. Leão y L. H. Mattoso (eds.). *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*. Embrapa Instrumentação Agropecuária / Botucatu: UNESP. São Carlos, Brazil. pp. 159-201.
- Kaewtatip, K. and J. Thongmee. 2012. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. *Materials & Design* 40: 314-318.
- Kaiser, J. 2000. White ash not just for baseball bats. *Wood & Wood Products* 105 (3):44.
- Kuciel, S. and A. Liber-Knec. 2009. Biocomposites on the base of thermoplastic starch filled by wood and kenaf fiber. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 3(3): 269-274.
- Liu, H., F. Xie, L. Yu, L. Chena and L. Li. 2003. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* 34: 1348-1368.
- Lomelí R., M. G., K. G. Satyanarayana, S. Iwakiri, M. G. Bolzon, V. Tanobe and F. T. Sydenstricker. 2011. Study of the properties of biocomposites: Part I - cassava starch-green coir fibers of Brazil. *Carbohydrate Polymers* 86 (4): 1712-1722.
- Lomelí R., M. G., K. G. Satyanarayana, R. Manríquez G., S. Iwakiri, M. G. Bolzon and F. T. Sydenstricker. 2014. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II-Structure and properties. *Carbohydrate Polymers* 102 (15): 576-583.
- Ma, X., P. R. Chang, J. Yu and M. Stumborg. 2009. Properties of biodegradable citric-acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers* 75 (1): 1-8.
- Mali, S., M. V. E. Grossmann, M. A. García, M. N. Martino and N. E. Zaritzky. 2008. Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch Films. *Brazilian Journal of Food Technology* 11 (3): 194-200.
- Mo, X. Z., T. X. Zhong, J. Y. Pang, T. Guo and X. Qi. 2011. Experimental investigation of the thermoplastic tapioca starch/sisal Fiber Composites. *Advanced Materials Research* 221: 586-591.
- Moreno P., P., J. Durán P., D. Garay J., S. W. Valero, S. Trejo P. y R. Nieto. 2005. Utilización de la madera de ramas de *Fraxinus americana* (fresno) en la fabricación de tableros de partículas. *Theoria* 14 (2): 57-64.
- Müller, C. M. O., J. B. Laurindo and F. Yamshita. 2009. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers* 77 (2): 293-299.
- Oniszcuk, T. and L. P. B. M. Janssen. 2009. Influence of addition of fiber on the mechanical properties of TPS moldings. In: Janssen, L. P. B. M. and L. Mosciaki (eds.). *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany. 258 p.
- Prachayawarakorn, L., P. Sangnithdej and P. Boonpasith. 2010. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers* 81 (2): 425-433.
- Sarifuddin, N., H. Ismail and Z. Ahmad. 2012. Effect of fiber loading on properties of thermoplastic sago starch/kenaf core fiber biocomposites. *BioResources* 7 (3): 4294-4306.
- Shi, R., Q. Lui, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Che and W. Tian. 2007. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 374-386.
- Vašková, I., P. Alexy, P. Bugaj, A. Nahálková, J. Feranc, T. Mlynský. 2008. Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate". *Acta Chimica Slovaca* 1 (1): 301-308.
- Wu, Ch. 2005. Improving Polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid-characterization and biodegradability assessment. *Macromolecular Bioscience* 5: 352-361.
- Wu, K., Y. Hu, L. Song, H. Lu and Z. Wang. 2009. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (6): 3150-3157.
- Zavareze, E. R. and D. A. R. Guerra. 2011. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review. *Carbohydrate Polymers* 83: 317-328.



